



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 31 073 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 01 J 31/26
C 08 B 37/16
C 08 G 77/20
C 08 G 77/12
C 08 G 77/44

②① Aktenzeichen: 198 31 073.0
②② Anmeldetag: 10. 7. 1998
④③ Offenlegungstag: 13. 1. 2000

DE 198 31 073 A 1

⑦① Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑦② Erfinder:
Ebenhoch, Jochen, Dipl.-Chem. Dr., 84489
Burghausen, DE; Barthel, Herbert, Dipl.-Chem. Dr.,
84547 Emmerting, DE; Müller, Johann, 84489
Burghausen, DE; Reuscher, Helmut, Dipl.-Chem.
Dr., 84547 Emmerting, DE; Dauth, Jochen,
Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE; Hierstetter,
Thomas, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
EP 5 83 159 A2
EP 4 91 509 A1
EP 4 47 662 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren
- ⑤⑦ Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung fördernder Übergangsmetallkatalysator, der eine Einschlußverbindung einer Übergangsmetallverbindung bzw. eines Übergangsmetallkomplexes mit einer Verbindung darstellt, die mindestens eine Cyclodextrineinheit enthält, wobei die Einschlußverbindung an mindestens eine metalloxidhaltige und/oder halbmetalloxidhaltige Gruppe gebunden ist, sowie deren Herstellung und deren Anwendung.

DE 198 31 073 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft Übergangsmetallkatalysatoren, die eine Einschlußverbindung eines Übergangsmetallkomplexes mit einem Cyclodextrin enthalten, welche kovalent an einen Feststoff gebunden sind, sowie deren Herstellung und deren Anwendung.

Bislang mußten zur Regelung der Aktivität eines Platinkatalysators für Einkomponenten-Zusammensetzungen bei der Hydrosilylierungsreaktion zwischen einem Hydrogen-haltigen Polysiloxan und einem Vinyl-substituierten Polysiloxan immer Inhibitoren zugesetzt werden. Hierzu sei z. B. auf US-A 3,445,420 verwiesen. Eine Hauptaufgabe des Inhibitors ist es, die Hydrosilylierungsreaktion bei niedriger bzw. Raumtemperatur so zu verlangsamen oder zu unterbinden, daß die hitzehärtbare Einkomponenten-Zusammensetzungen bei Raumtemperatur über eine längere Zeit lagerstabil sind. Beispiele für hitzehärtbare Einkomponenten-Zusammensetzungen, die einen Inhibitor zur Regelung der Aktivität des Platinkatalysators enthalten, sind in US-A 3,882,083, US-A 4,472,562 und US-A 4,472,563 offenbart.

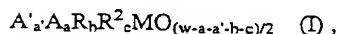
In US-A 4,481,341 sind Platinkatalysatoren beschrieben, die ihrerseits in schmelzbaren Siliconharzen dispergiert sind und die daraus erhältlichen Einkomponenten-Zusammensetzungen. Mikroverkapselte Platinkatalysatoren, wie in US-A 5,015,691 beschrieben, bei denen der Platinkatalysator als Mikrokapsel in einem organischen Harz eingeschlossen ist (Durchmesser 4–60 µm), eignen sich ebenfalls für hitzehärtende Einkomponenten-Zusammensetzungen. Solche Platinkatalysatoren gewährleisten im allgemeinen eine ausreichende Lagerstabilität, oft kommt es aber zu einem Absetzen der Mikrokapseln oder zu einer Beeinträchtigung der Transparenz der zu härtenden Zusammensetzung.

Einschlußverbindungen aus Cyclodextrin und einem Komplex eines Platinhalogenids und einer Verbindung, ausgewählt aus Cyclooctadien oder einem Norbornadien dienen als Katalysatorsysteme in EP 423 588 B. Obwohl hitzehärtbare Einkomponenten-Zusammensetzungen aus Polyorganosiloxan und diesen latenten Katalysatoren die erwünschte Lagerstabilität bei Raumtemperatur aufweisen, ist die beschränkte Löslichkeit der latenten Katalysatoren in den hitzehärtbaren Einkomponenten-Zusammensetzungen aus Polyorganosiloxan und der damit verbundenen mangelnden Aushärtung der Massen meist überaus problematisch. Außerdem können nur bestimmte hydrophobe Platin Komplexe verwendet werden, was die Einsatzmöglichkeiten weiter einschränkt.

Reaktive Gruppen wurden schon früher an sphärische Partikel angebracht, um gewisse metallische Katalysatoren zu immobilisieren, wie in DE 38 00 564 C beschrieben. Die da verwendeten stark basischen Aminogruppen sind aber ungeeignet für die Anbindung von Platin-Katalysatoren zur Hydrosilylierung. Des weiteren sind funktionalisierte Aerogele Gegenstand von DE 195 33 851 und DE 195 34 198.

Gegenstand der Erfindung ist ein die Anlagerung von Sauerstoff an aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung fördernder Übergangsmetallkatalysator, der eine Einschlußverbindung einer Übergangsmetallverbindung bzw. eines Übergangsmetallkomplexes mit einer Verbindung darstellt, die mindestens eine Cyclodextrineinheit enthält, wobei die Einschlußverbindung an mindestens eine metalloxidhaltige und/oder halbmetalloxidhaltige Gruppe gebunden ist.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten bevorzugt Einheiten der Formel



wobei

w die Wertigkeit des Halbmetail- bzw. Metallatoms darstellt und eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet, R gleich oder verschieden sein kann und ein M-gebundenes Wasserstoffatom oder einen M-gebundenen einwertigen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 36 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, bedeutet,

R² gleich oder verschieden sein kann und ein M-gebundenes Halogenatom oder einen M-gebundenen Rest der Formel -OR¹ bedeutet, wobei R¹ ein Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, ist, der durch ein oder mehrere Ethersauerstoffatome substituiert sein kann,

A M-gebundene cyclodextrinhaltige Reste der Formel (II) darstellen,

A' M-gebundene cyclodextrinhaltige Reste, die frei sind von Übergangsmetallverbindungen bzw. -komplexen,

M gleiche oder verschiedene Metall- oder Halbmetailatome mit der Wertigkeit w sind, wie beispielsweise Fe, Si, Ti, Zr, Hf, Al, B, Mg, Be, Ca, Ge, Sb, Sn, Pb, bevorzugt Fe, Si, Ti, Zr und Al, besonders bevorzugt Silicium,

a 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis (w-1), vorzugsweise 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1, bedeutet,

a' 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis (w-1), vorzugsweise 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1, bedeutet,

b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis (w-1), bevorzugt 0, 1 oder 2, bedeutet und

c 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis (w-1), bevorzugt 0 oder 1, bedeutet,

mit der Maßgabe, daß die Summe $a + a' + b + c \leq w-1$ ist sowie der erfindungsgemäße Katalysator mindestens eine Einheit der Formel (I) mit a verschieden Null aufweist.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren um solche bestehend aus Einheiten der Formel (I), wobei besonders bevorzugt in mindestens 85 Prozent aller Einheiten der Formel (I) die Summe aus a + a' gleich 0 ist.

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren um solche aus Einheiten der Formel

$A'_a A_b R_b SiO_{4-a-a'-b/2}$, wobei a, a', b, A, A' oben genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß die Summe $a + a' + b \leq 3$ ist sowie mindestens ein Rest A anwesend ist.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren um solche, die bei Raumtemperatur fest sind.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, 2-Pentyl-, 3-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert-Pentyl-, Hexyl- und Heptylreste, wie der n-Hexyl-, der tert-Hexyl- und der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonyl- und Decylreste, wie der n-Nonyl- und der n-Decylrest; Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- und Octadecylrest, wie der n-Dodecylrest, der n-Tetradecylrest, der n-Hexadecylrest und der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der

Cyclopentylrest, der Cyclohexylrest, der Cycloheptylrest und alkylsubstituierte Cycloalkylreste, wie der Methylcyclohexylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest, Arylreste, wie Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkylarylreste, wie ortho-, meta-, para-Tolylreste, Xyl-, Ethylphenyl- und Cumylreste; Arylalkylreste, wie Benzyl-, α - und β -Phenylethylreste.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie Chlor- und Brommethylreste, Chlor- und Bromethylreste, der 3-Chlor- bzw. 3-Brompropylrest, der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und der 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluoropentylrest, sowie Halogenarylreste, wie ortho-, meta-, para-Chlor- oder Bromphenylreste, der Dichlorphenylrest, der Trifluortolylrest und der para-(Chlormethyl)phenylrest.

Beispiele für andere Heteroatome enthaltende Reste R sind der 2-Mercaptoethylrest, der 2-Cyanethylrest, sowie 3-substituierte Propylreste, wie 3-Cyanopropyl-, 3-(N-Cyclohexylamino)propyl-, 3-(N-(2-Aminoethyl)amino)propyl-, 3-(N-(2-Aminoethyl)amino)-2-methylpropyl-, 3-(2-Aminoethoxy)propyl-, 3-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)propyl-, 3-(2-Hydroxyphenyl)propyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Aminopropyl-, 3-Mercaptopropyl-, 3-Methylthiopropyl-, 3-(Polyethylen-polypropylenoxid)propyl-, 3-Acryloxypropyl- und 3-Methacryloxypropylreste, 3-Glycidoxypropyl-, Aminoarylreste, wie der Aminophenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um den Methyl- und Ethylrest.

Beispiele für Reste R¹ sind die für R angegebenen Alkylreste sowie der Methoxyethyl- und der Ethoxyethylrest, wobei der Methyl- und Ethylrest bevorzugt sind.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R² um Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Octyl-, Isooctyl-, Phenyl- und Vinylreste, wobei Methylreste besonders bevorzugt sind.

Rest A in Formel (I) hat die Zusammensetzung

$L_n G_m$ (II),

wobei

L übergangsmetallhaltige Cyclodextrinreste darstellen, die direkt oder über m Gruppen G an die Metall- oder Halbmetallatome M in Formel (I) chemisch gebunden sind,

G gleich oder verschieden sein kann und eine beliebige Gruppe, die mit zwei oder mehreren Valenzen chemisch sinnvoll an eine oder mehrere Gruppen M in Formel (I) sowie an eine oder mehrere cyclodextrinhaltige Gruppen L gebunden sein können,

m 0 oder eine ganze Zahl, bevorzugt 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2, insbesondere 1, ist und

n eine ganze Zahl bedeutet, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1.

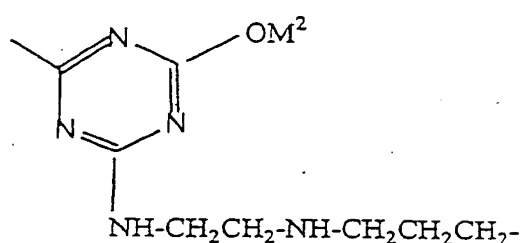
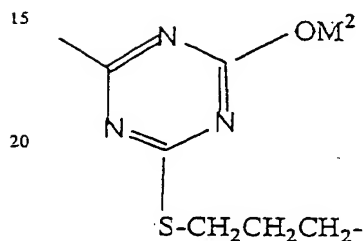
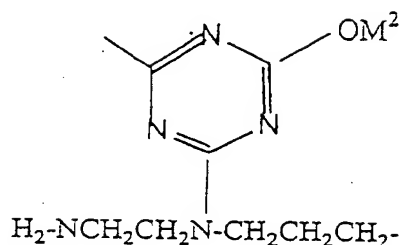
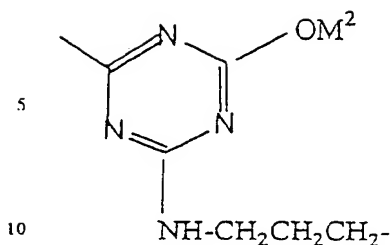
Bei Rest G kann es sich um beliebige zwei- oder mehrwertige organische, anorganische oder siliciumorganische Reste handeln.

Beispiele für G gleich anorganische Reste sind -O-, -S-, -N=, $>N^{\oplus}<$, $S^{\oplus}<$, $P^{\oplus}<$, -NH-, -PH- und -P=.

Beispiele für organische Reste G sind -CO-, -CS-, -COO-, -O(C=O)-, -NH(C=O)-, -CONH-, -N(CH₃)-, =C=, $>NR^{\oplus}<$, $>PR^{\oplus}<$ mit R' gleich gegebenenfalls mit Halogenatomen, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Aminogruppen und Mercaptogruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie heterocyclische Reste, wie z. B. der 1,3,5-Triazin-2,4,6-triylrest, sowie Polyorganoreste, wie Polystyrylreste.

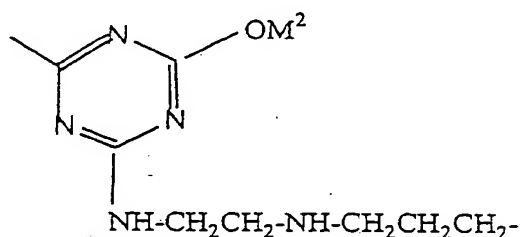
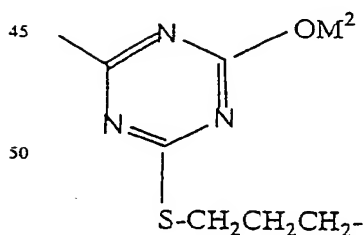
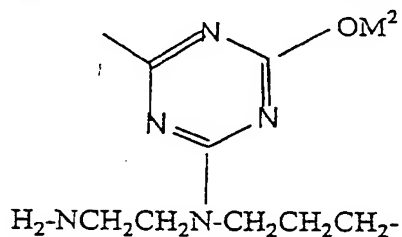
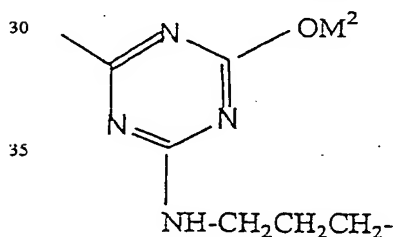
Beispiele für siliciumorganische Reste G sind (Poly)-Siloxanylreste der Formel $[-OSi(R'')_2]_{1-50}$, wobei R'' gleich oder verschieden sein kann und eine für R genannte Bedeutung hat, insbesondere Wasserstoffatom, Methyl-, Phenyl- und Vinylrest.

Beispiele für Reste G sind -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂O-, -CH₂CH₂O-, -CH₂CH₂S-, -CH₂CH₂NH-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH₂CH₂CH₂S-, -CH₂CH₂CH₂OCH₂CH₂NH-, -CH₂CH₂CH₂NH-, -CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH-, -CH₂CH₂CH₂N(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂O(C=O)-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)CH₂NH-, -CH(CH₃)CH₂S-, -CH(CH₃)CH₂N(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂O(C=O)-, CH₂CH(CH₃)O-, -CH₂CH(CH₃)NH-, -CH₂CH(CH₃)N(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)O(C=O)-, -CH₂CH(CH₃)COO-, -CH₂CH(CH₃)COOCH₂CH₂CH₂-, CH₂CH(CH₃)S-, -CH₂CH₂CH₂CH₂O-, -CH₂CH₂CH₂CH₂NH-, -CH₂CH₂CH₂CH₂S-, -CH₂CH(CH₃)CH₂O-, -CH₂CH(CH₃)CH₂NH-, und substituierte Triazinringe enthaltenden Reste, wie



25 mit M² gleich H, Na oder K.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest G um organische Reste, wobei -CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)-CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH(CH₂COOH)-CO-, -CH₂CH₂CH₂CH(COOH)-CH₂CO-, und die Triazinringe enthaltende Reste



55 mit M² gleich H, Na oder K besonders bevorzugt sind.

Die Reste L können chemisch sinnvoll auch über zwei oder mehrere Valenzen, direkt oder über weitere Reste G mit weiteren Einheiten der Formel (I) verbunden sein. Besonders bevorzugt ist G ein divalenten Rest.

Die Reste L enthalten Cyclodextrine oder deren Abkömmlinge, die mit Übergangsmetallkomplexe bzw. -verbindungen belegt sind.

60 Beispiele für Cyclodextrinreste im Rest L sind alle bisher bekannten Cyclodextrin(derivat)e, wie α-, β- und γ-Cyclodextrin(derivat)e, in denen ein oder mehr Wasserstoffatome und/oder Hydroxylgruppen durch eine chemische Bindung ersetzt sind.

Als Cyclodextrinderivate sollen im folgenden Cyclodextrine bezeichnet werden, deren OH-Gruppen teilweise oder vollständig durch Reste R³ gleich Wasserstoffatom, Halogenatom, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, sauerstoffhaltige Reste, stickstoffhaltige Reste, schwefelhaltige Reste und phosphorhaltige Reste ersetzt sind.

65 Beispiele für solche Reste R³ sind Wasserstoffatome; Halogenatome, wie -I, -Br, -Cl, -F; sauerstoffhaltige Reste, wie -OCH₃, -OCH₂CH₃, -OCH₂CH₂CH₃, -OCH(CH₃)₂, -OCH₂C₆H₅, -OCH(C₆H₅)₂, -OC(C₆H₅)₃, -OC(C₆H₅)(C₆H₄OCH₃-para)₂, -OCH₂CH=CH₂; Acylreste, wie -O(C=O)CH₃, -O(C=O)CH₂CH₃, -O(C=O)CH₂CH₂CH₃, -O(C=O)CF₃,

-O(C=O)C₆H₅, -O(C=O)CH=CH₂, -O(C=O)C(CH₃)=CH₂, -O(C=O)(CH₂)₅NH(C=O)CH=CH₂, cis- und trans-O(C=O)CH=CH-C₆H₅, cis- und trans-O(C=O)CH=CH-Ferrocenyl; schwefelhaltige Reste, wie -O(SO₂)-CH₃, -S(C=S)-OCH₂CH₃, -O(CS₂)-CH₃, -SCH₃, -SCH₂CH₃, -SCH₂CH₂CH₃, -SCH(CH₃)₂, -SCH₂C₆H₅, -SCH₂-C₄H₉-tert., -SC₄H₉-tert.; stickstoffhaltige Reste, wie -N₃, NH₂, -NHCH₃, -N(CH₃)₂, -NHCOCH₃, NHCOC₆H₅, -(NHCH₂CH₂)_x-NH₂, -N(CH₂CH₂NH₂)₂, -ONO₂; phosphorhaltige Reste, wie -OPO₃H₂, -OPO₃(C₆H₅)₂; ionische Reste, wie -O(CH₂)₀₋₈SO₃Na oder statt Natriumionen andere Alkali-, Erdalkalimetallionen oder Ammoniumionen, wie HNEt₃ enthaltend; sowie die Reste gemäß DE 44 29 229 A1, die auf Seite 2, Zeilen 54 bis 60 und Seite 3 Zeile 1 bis Seite 4 Zeile 38 als Reste R² beschrieben sind.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R³ um Methoxy- und Ethoxyreste, wobei Nethoxyreste besonders bevorzugt sind.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest L um übergangsmetallhaltiges, unsubstituiertes β-Cyclodextrin, bei dem ein an Sauerstoff gebundenes Wasserstoffatom durch eine chemische Bindung ersetzt ist.

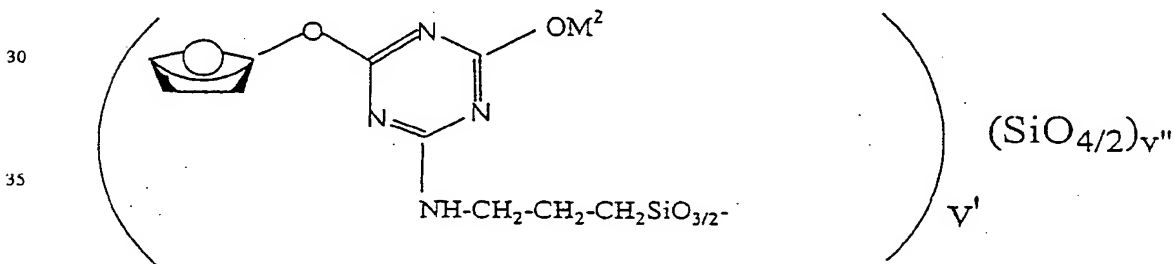
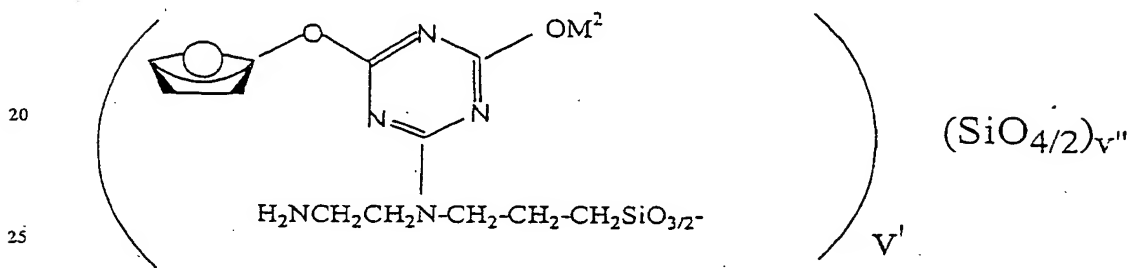
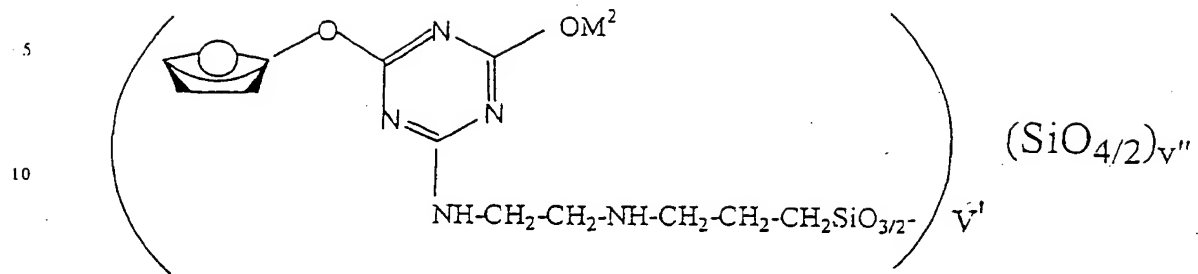
Beispiele für die übergangsmetallhaltigen Komponenten, mit denen die Cyclodextrine im Rest L belegt sind und damit Teil des erfindungsgemäßen Katalysators darstellen, sind platinhaltige Übergangsmetallverbindungen, wie PtCl₄, H₂PtCl₆ · 6 H₂O, Na₂PtCl₆ · 4 H₂O, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus H₂PtCl₆ · 6 H₂O und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxan-Komplexe, wie Platin-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenen Halogen, (Acetylacetonylcyclooctenyl)platin(II)-acetylacetonat, Bis-(γ-picolin)-platindichlorid, Trimethyldipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxidethylenplatin(II)-dichlorid, und -diiodid, Cyclooctadien-dimethylplatin, Cyclooctadien-diphenylplatin, Norbornadien-Platindichlorid, Norbornadien-dimethylplatin, Norbornadien-diphenylplatin, γ-Picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid, Cyclopentadien-trimethylplatin und Methylcyclopentadien-trimethylplatin, Platinkomplexe mit Cyclooctatetraen, sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin und/oder sekundärem Amin gemäß US-A 42 92 434, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platinkomplexe gemäß EP-B 1 10 370.

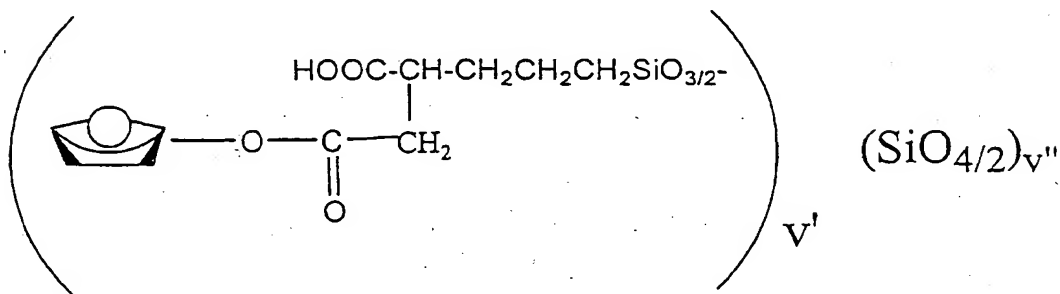
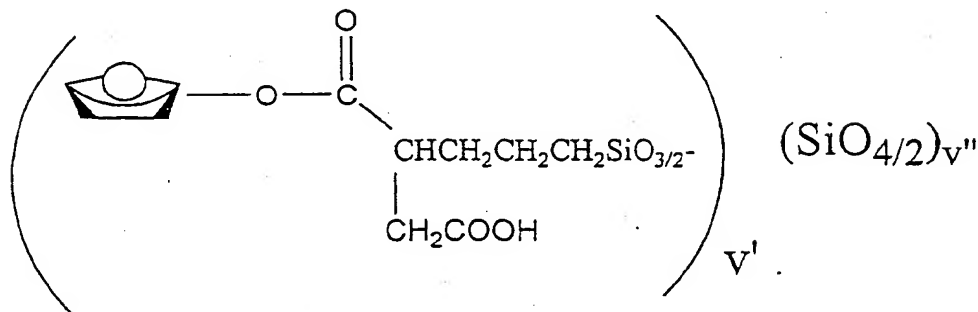
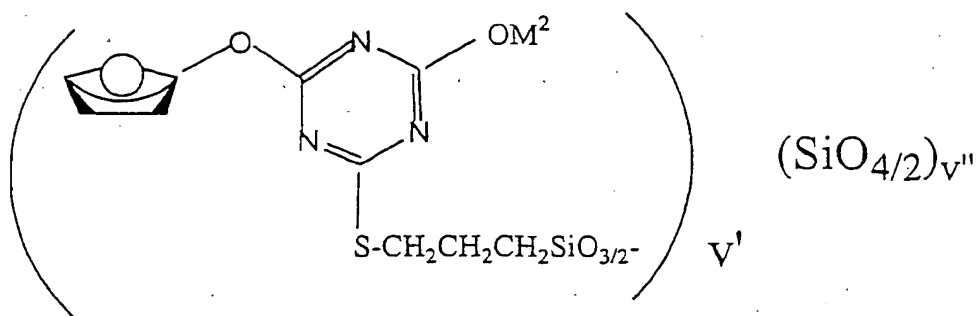
Weitere Beispiele für Übergangsmetallverbindungen sind Cyclooctadien-Palladiumdichlorid, Cyclooctadien-Rhodium(I)chlorid-Dimer, Rhodium(III)acetat-Dimer, Rhodium(III)-acetylacetonat, Tris(triphenyl)rhodium(I)-chlorid, Cyclooctadien-Ruthenium(I)-chlorid, Ruthenium(III)-chlorid, Ruthenium(III)acetat.

Bevorzugt handelt es sich bei den Übergangsmetallverbindungen um PtCl₄, Na₂PtCl₆ · 4 H₂O, H₂PtCl₆ · 6 H₂O, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid, Platin-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex und (Acetylacetonyl-cyclooctenyl)platin(II)-acetylacetonat, wobei PtCl₄, H₂PtCl₆ · 6 H₂O, Cyclooctadien-Platindichlorid und (Acetylacetonyl-cyclooctenyl)platin(II)-acetylacetonat besonders bevorzugt sind.

Bei Rest A' handelt es sich um die gleichen Reste wie bei Rest beschrieben nur mit dem Unterschied, daß sie frei von Übergangsmetallen sind, d. h. die im Rest A enthaltenen Cyclodextrine sind nicht mit einer Übergangsmetallkomponente belegt.

Besonders bevorzugte Beispiele für die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind





wobei



einen cyclodextrinhaltigen Rest I, oder I', darstellt, der mit einer übergangsmetallhaltigen Verbindung belegt sein kann (L), oder ohne diese übergangsmetallhaltige Verbindung vorliegt (L')

$M^2 = \text{H, Na oder K}$ ist,

v' und v'' unabhängig voneinander ganze Zahlen darstellen, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis v'/v'' im Bereich von 0,001 bis 0,5 liegt, bevorzugt von 0,01 bis 0,3 und besonders bevorzugt von 0,015 bis 0,15.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren haben den Vorteil, daß sie Einkomponenten-Zusammensetzungen eine sehr gute Lagerstabilität verleihen.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Katalysatoren den Vorteil, daß sie sich leicht in unvernetzte alkenyl- und SiH-haltige Polysiloxansysteme einarbeiten lassen, was eine Grundvoraussetzung für ihre Anwendung in Einkomponenten-Zusammensetzungen ist. Weiterhin lassen sich sowohl polare Übergangsmetallverbindungen, wie Platin-II-chlorid, als auch unpolare, wie Cyclooctadien-Platindichlorid, als katalytisch aktive Spezies verwenden, was den universellen Einsatz der beschriebenen Katalysatoren ermöglicht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß eine halbmethyl- oder metalloxidhaltige Komponente E1 mit einer cyclodextrinhaltigen Komponente E2 und mit einer übergangsmetallhaltigen Komponente E3 zur Reaktion gebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können dabei nach beliebigen Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden.

So wird beispielsweise bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante V1 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren erst eine halbmethyl- oder metalloxidhaltige Komponente E1 mit einer cyclodextrinhaltigen Komponente E2 zur Reaktion gebracht, und danach das Produkt mit einer übergangsmetallhaltigen Komponente E3 belegt.

Die cyclodextrinhaltige Eduktkomponente E2 kann bei der Verfahrensvariante V2 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren auch erst mit der übergangsmetallhaltigen Komponente E3 belegt werden, bevor das Produkt an-

schließend mit der halbmetail- oder metallhaltigen Eduktkomponente E1 umgesetzt wird.

Eine weitere Verfahrensvariante V3 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren sieht vor, daß alle Eduktkomponenten E1, E2 und E3 gleichzeitig zur Reaktion gebracht werden.

Für alle Verfahrensvarianten V1, V2 und V3 kann als Reaktionsmedium ein Aerosol dienen, oder in Suspension bzw. in Lösung gearbeitet werden. Das Reaktionsmedium hat den Zweck die Reaktionspartner E1, E2 und E3 in engen Kontakt miteinander zu bringen, damit eine chemische Reaktion zur kovalenten Anbindung stattfinden kann.

Findet die Reaktion in einem Aerosol statt, so liegen eine Komponente oder ein Gemisch zweier Komponenten in fester Form vor, die mit einer oder zwei weiteren Reaktionskomponenten in Form feinsten Tröpfchen behandelt werden. Dies geschieht bevorzugt bei Temperaturen zwischen -80°C und 200°C , aber maximal bis zum Siedepunkt der flüssigen Komponente und besonders bevorzugt bei 20°C bis 150°C , maximal aber bis zum Siedepunkt der flüssigen Komponente. Die tröpfchenförmige(n) Komponente(n) wird(werden) insgesamt bevorzugt von 0,1 bis 200 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt von 1 bis 50 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf die feste Reaktionskomponente eingesetzt.

Zur Erzeugung von feinsten Tröpfchen oder eines Dampfes durch Versprühen aus einem niedrigviskosen Medium können die dazu verwendeten Reaktionskomponenten auch vor dem Versprühen mit einer oder mehreren weiteren flüssigen Verbindungen vermischt werden, welche nicht an der chemischen Reaktion der Reaktionspartner teilnehmen.

Beispiele für solche flüssigen Verbindungen sind die im folgende für die Lösungs- und Suspensionsmittel angegebenen Beispiele.

Für die Reaktionsführung in Suspension oder in Lösung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zwei oder drei Reaktionskomponenten zusammen in einem flüssigen Medium, das Suspensionsmittel oder Lösungsmittel für eine oder mehrere Komponenten darstellen kann, gerührt, oder ohne Rühren umgesetzt. Die dazu verwendeten Komponenten werden jeweils in Mengen von bevorzugt 0,1 bis 200 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 1 bis 25 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile Lösungs- oder Suspensionsmittel eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen von bevorzugt -80°C bis 200°C , maximal aber bis zum Siedepunkt des Suspensions- oder Lösungsmittels, und besonders bevorzugt bei 20°C bis 150°C , maximal aber bis zum Siedepunkt des Suspensions- oder Lösungsmittels. Falls eine niedrigsiedende Reaktionskomponente eingesetzt wird, stellt deren Siedepunkt die maximal zu applizierende Reaktionstemperatur dar.

Die Reaktionszeit beträgt vorzugsweise von 30 Sekunden bis 30 Tage, besonders bevorzugt von 1 Minute bis 24 Stunden und insbesondere von 5 Minuten bis 6 Stunden.

Anschließend wird das Lösungsmittel destillativ abgetrennt, bevorzugt bei erniedrigtem Druck.

In allen Verfahrensvarianten werden im Falle eines Aerosols als Reaktionsmedium die Reaktionskomponenten E2 und/oder E3 als diejenigen Reaktionspartner eingesetzt, welche vorteilhafterweise als Aerosol versprüht werden. Im Falle der Komponente E2 muß vor dem Versprühen eine homogene Lösung von Komponente E2 in einem Lösungsmittel vorliegen. Die Löslichkeit der Komponente E2 in dem dazu nötigen Lösungsmittel ist mindestens 0,1 Gewichtsprozent, bevorzugt mindestens 1 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt mindestens 5 Gewichtsprozent, jeweils bei 20°C und etwa 1013 hPa.

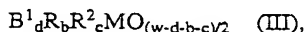
Falls die Reaktionskomponente E3 ebenfalls mit einer weiteren Flüssigkeit vermischt wird, muß auch hier eine homogene Lösung vorliegen. Die flüssige Co-Komponente richtet sich nach der Löslichkeit der Komponente E3. Die Löslichkeit der Komponente E3 in der flüssigen Co-Komponente ist hierbei mindestens 0,1 Gewichtsprozent, bevorzugt mindestens 1 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt mindestens 5 Gewichtsprozent, jeweils bei 20°C und etwa 1013 hPa.

Bei der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Reaktionskomponente E2 handelt es sich bevorzugt um einen Feststoff.

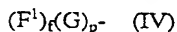
Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Reaktionskomponente E3 kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein. Bei flüchtigen Feststoffen oder Flüssigkeiten als E3 kann E3 bei den Verfahrensvarianten V2 und V3 auch in Form eines Dampfes vorliegen.

Als Lösungs- oder Suspensionsmittel für die einzelnen Reaktionskomponenten in allen drei Varianten eignen sich Kohlenwasserstoffe und/oder deren Gemische, Ether, Ester, Alkohole, Wasser, Amide, wie Dimethylformamid, Sulf-oxide, wie Dimethylsulfoxid, Ketone wie Methyl-iso-Butylketon, Halogenalkane, bevorzugt Chloralkane, wie Chlormethane, z. B. Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, oder auch Chlorethane, wie Trichlorethan oder Tetrachlorethylen.

Die Eduktkomponente E1, die in allen 3 Verfahren V1, V2 und V3 verwendet werden kann, enthält Einheiten der Formel



wobei die R, R^2 , M, b, c und w eine der oben beschriebenen Bedeutungen haben, d 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis (w-1), vorzugsweise 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1 bedeutet, B^1 einen M-gebundenen Rest der Formel



darstellt, wobei G die oben beschriebene Bedeutung hat, F^1 funktionelle Gruppen bedeuten, die befähigt sind, kovalente Bindungen mit der cyclodextrinhaltigen Eduktkomponente E2 auszubilden,

p 0 oder eine ganze Zahl ist, bevorzugt 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2, insbesondere 1, und

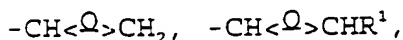
f 0 oder eine ganze Zahl ist, mit der Maßgabe, daß die Summe $d + b + c \leq w-1$ ist, die Eduktkomponente E1 mindestens eine Einheit der Formel (III) mit d verschieden Null aufweist und $p \leq m$ ist.

Vorzugsweise besteht die Eduktkomponente E1 aus Einheiten der Formel (III), wobei besonders bevorzugt in mind-

stens 85 Prozent aller Einheiten der Formel (III) d gleich 0 ist.

Bevorzugt handelt es sich bei E1 um einen Feststoff.

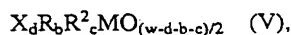
Beispiele für funktionelle Gruppen F^1 sind -OH, -ONa (oder andere Alkalimetalle), Aminogruppen wie NH_2 , $-NHR^1$, $-NR^1_2$, $-NR^1Na$ (oder andere Alkalimetalle), $-NHNa$ (oder andere Alkalimetalle), $-SH$, $-SNa$ (oder andere Alkalimetalle), $-SR^1$, $-CHO$, $-CH(OCH_3)_2$, $-CH=CH_2$, aromatische Reste, wie Phenyl- und Naphthylrest, $-C(CH_3)=CH_2$, $OSO_2-(C_6H_4)-CH_3$, $-OSO_2-(2,4,6-(C_6H_2)(CH_3)_3)$, α - und β - OSO_2 -Naphthylreste, $-OSO_2-(C_6H_4)-Br$, $-I$, $-Br$, $-Cl$, $-F$, $-N_3$, $-OSO_2-CF_3$, $-OSO_2-CCl_3$, $-OSO_2-CH_3$, $-O(C=O)-CF_3$, $-O(C=O)-CCl_3$, $-O(C=O)-CH_3$, $-O=C=N$, $-S=C=N$, $-N=C=O$, $-N=C=S$, $-C\equiv N$, $-C\equiv N-O$, $-C\equiv N-S$, $-C\equiv CH$, $-C\equiv CNa$ (oder andere Alkalimetalle), $-NO$, $-NO_2$, $-NHNH_2$, $-COOH$, $-COONa$ (oder andere Alkalimetalle), $-CO-Cl$ (oder andere Halogene), $-COOR^1$, $CONH_2$, $CONHR^1$, $-CONR^1_2$, $-COR^1$, Säureanhydride, wie $-CO-C(=O)-$, $-S(=O)_2R^1$, $-S(=O)R^1$, $-SO_3H$, $-S(=O)_2Cl$ (oder andere Halogene), $-SO_2-OR^1$, $-S-C(NH_2)=NH$, $-S-SO_3Na$ (oder andere Alkalimetalle), $-O-OH$, $-NH-OH$; Diazoniumsalze, wie $-N\equiv N^+Cl^-$ (oder andere Halogene); Diazogruppen, wie $-CHN=N$ oder $-CR^1N=N$, Azogruppen, wie $-N=NH$ und $-N=NR^1$, Azoxygruppen, wie $-N=N(O)R^1$, Epoxygruppen, wie



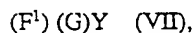
Phosphoniumylide, wie $-C(R^1)=P(R^1)_3$, wobei R^1 die obengenannte Bedeutung hat.

Verfahren zur Herstellung der Eduktkomponente E1 sind bekannt.

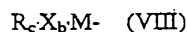
Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Eduktkomponente E1 durch Umsetzung der Komponente X1 aus Einheiten der Formel



wobei R , R^2 , b , c und d eine der oben dafür angegebenen Bedeutungen haben und X eine M-gebundene reaktive Gruppe bedeutet, ausgewählt aus Halogenatom, wie $-Cl$, $-Br$ oder $-I$, Pseudohalogenatomen, wie $-CN$, oder einem Rest $-ZR$, mit Z gleich einem Element der VI. Hauptgruppe, bevorzugt $-O$, und R gleich der oben genannten Bedeutung, bevorzugt Wasserstoffatom, wobei als Rest X $-Cl$ und $-OH$ besonders bevorzugt sind, mit der Komponente X2 der Formel



wobei F^1 direkt oder über eine Gruppe G , mit Komponente X1 chemisch verknüpft wird, Y hat die Formel



wobei M die obengenannte Bedeutung hat,

c' und b' jeweils gleich 1, 2 oder 3 und $c' + b' = 3$, R gleich der oben genannten Bedeutung und X' gleich der für X angegebenen Bedeutung, wobei X' bevorzugt eine Alkoxygruppe, besonders bevorzugt eine Methoxy- oder Ethoxygruppe, darstellt.

Beispiele für Komponente X2 der Formel (VII) sind carbinol-funktionelle Silane, mit reaktiven Hydroxylgruppen, Carbonsäure-funktionelle Silane, Carbonyl-, Ester- und Etherfunktionelle Silane, Aminofunktionelle Alkoxysilane, unter diesen bevorzugt 3-Aminopropyltriethoxysilan wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminoalkyl-aminopropylalkoxysilane, unter diesen bevorzugt 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltriethoxysilan wie 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan und 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltriethoxysilan, epoxifunktionelle Alkoxysilane, unter diesen bevorzugt 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan, säureanhydridfunktionelle Alkoxysilane, unter diesen bevorzugt 3-(Trimethoxysilyl)propyl-bernsteinsäureanhydrid und 3-(Triethoxysilyl)propyl-bernsteinsäureanhydrid, mercaptofunktionelle Alkoxysilane, unter diesen bevorzugt 3-Mercapto-propyl-trimethoxysilan und 3-Mercapto-propyltriethoxysilan, halogenfunktionelle Alkoxysilane, unter diesen bevorzugt 3-Chlorpropyl-trimethoxysilan und 3-Chlor-propyltriethoxysilan, pseudohalogenfunktionelle Alkoxysilane, unter diesen bevorzugt 3-Cyanopropyl-trimethoxysilan und 3-Cyanopropyl-triethoxysilan, wobei 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltri(m)ethoxysilan und 3-(Trimethoxysilyl)propyl-bernsteinsäureanhydrid besonders bevorzugt sind.

Beispiele für die zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Eduktkomponente E1 verwendeten Komponente X1 der Formel (V) sind feinstteilige anorganische Halbmetall- oder Metalloxide mit freien Hydroxylgruppen an der Oberfläche und der mittleren Primärteilchen-Partikelgröße von bis zu 1 μm , die wahlweise noch organische Gruppen enthalten können. Derartige Halbmetall- oder Metalloxide, die noch freie Hydroxylgruppen an ihrer Oberfläche besitzen sind vorzugsweise Titandioxid, Aluminiumoxid und Siliciumdioxide, wie Kieselsäuren, aber auch Partikel, wie in EP 744 432 A1 beschrieben sind. Kieselsäure kann dabei durch eine naßchemische Fällung oder pyrogen durch Flammhydrolyse, z. B. von Tetrachlorsilan, hergestellt worden sein.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente E1 bevorzugt verwendeten Kieselsäuren weisen eine mittlere Primärteilchen-Partikelgröße von bis zu 250 nm auf, bevorzugt kleiner als 100 nm, besonders bevorzugt eine mittlere Primärteilchen-Partikelgröße von 2 bis 50 nm, insbesondere mit einer spezifischen Oberfläche größer als 25 m^2/g , bevorzugt von 50 m^2/g bis 400 m^2/g , besonders bevorzugt von 150 m^2/g bis 250 m^2/g (gemessen nach der BET-Methode nach DIN 66131 und 66132). Es können hydrophile oder bereits silylierte Kieselsäuren eingesetzt werden. Es können Fällungskieselsäuren eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind pyrogen hergestellte, hochdisperse Kieselsäuren, die in bekannter Weise, wie beispielsweise in DE-A 26 20 737 beschrieben, aus Siliciumhalogenverbindungen pyrogen erzeugt werden. Sie werden unter anderem

durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme hergestellt.

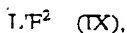
Die pyrogene Kieselsäure kann direkt aus dem Brenner kommen, zwischengelagert oder bereits handelsüblich verpackt sein. Das zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente E1 verwendete anorganische Oxid kann besonders bevorzugt ein anorganisches Oxid, z. B. Kieselsäure, sein, deren Oberfläche silyliert wurde, wie solche, hergestellt nach DE-A 42 21 716 oder EP-A 378 785. Derartige Kieselsäure kann frisch hergestellt sein. Diese Kieselsäure kann jedoch auch als gelagerte oder handelsüblich verpackte Kieselsäure eingesetzt werden.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Eduktkomponente E1 verwendeten Ausgangsstoffe X1 und X2 sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Chemie gängigen Methoden hergestellt werden.

Die Umsetzung von X1 mit X2 kann analog zur erfindungsgemäßen Umsetzung von E1 mit E2 durchgeführt werden, was bereits oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben ist.

Bei der Herstellung von E1 mit dem Aerosol als Reaktionsmedium ist bevorzugt die Komponente X2 diejenige, die direkt oder unter Zusatz eines flüssigen Verdünnungsmittels, welches nicht an der Reaktion teilnimmt, die versprüht wird, und Komponente X1, diejenige, die als Feststoff vorgelegt wird.

Die Eduktkomponente E2 besteht aus einem Anteil an Cyclodextrinen und/oder deren Abkömmlingen und einer oder mehreren daran gebundenen reaktiven Gruppen F², die befähigt sind, mit einer in Formel (IV) beschriebenen funktionellen Gruppe F¹, enthalten in Eduktkomponente E1, unter Ausbildung einer chemischen Bindung zu reagieren, und hat die Zusammensetzung



wobei

L' cyclodextrinhaltige Reste frei von Übergangsmetallen darstellen und

F² eine organische Gruppe bedeutet, die befähigt ist mit Rest F¹ in Formel (IV) unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu reagieren.

Beispiele für reaktive Gruppen F² sind -OH, -ONa (oder andere Alkalimetalle), -NH₂, -NHNa (oder andere Alkalimetalle), -O(CH₂)_y, -OH, -O(CH₂)_y, -ONa, -NH(CH₂)_y, -OH, -O(CH₂)_y, -NH₂, -NH(CH₂)_y, -NH₂, -O(CH₂)_y, -CHO, -O(CH₂)_y, CH(OCH₃)₂, NH(CH₂)_y, -CHO, -NH(CH₂)_y, CH(OCH₃)₂, -O-(para-C₆H₄)-CHO, -O-(para-C₆H₄)-CH(OCH₃)₂, -OCH₂-CH(OH)-CH₂O-CH₂-CH=CH₂, -OCH₂-CH(OH)-CH₂O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂, -OCH₂CH₂O-CH₂-CH=CH₂, -OCH₂CH₂O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂, -O-C(=O)-CH=CH₂, -OCH₂-CH(OH)-CH₂O-C(=O)-CH=CH₂, -OCH₂CH₂O-C(=O)-CH=CH₂, -OSO₂-(C₆H₄)-CH₃, -OSO₂-(2,4,6-(C₆H₂)(CH₃)₃), α- und β-OSO₂-Naphthylreste, -OSO₂-(C₆H₄)-Br, -OC(=O)-CH=CH₂, -OC(=O)-C(CH₃)=CH₂, -NHC(=O)-CH=CH₂, -NHC(=O)-C(CH₃)=CH₂, -I, -Br, -Cl, -OSO₂-CF₃, -OSO₂-CCl₃, -OSO₂-CH₃, -O(C=O)-CF₃, -O(C=O)-CCl₃, -O(C=O)-CH₃, -OCH₂-CH(OH)-CH₂Cl, -OCH₂-CH(OH)-CH₂Br, -O=C=N, -O-CH₂-CH=CH₂, O-CH=CH₂ und Reste, wie sie in DE 44 29 229 A1 auf Seite 3 Zeile 1 bis Seite 4 Zeile 38 beschrieben sind, wobei y' ganzzahlige Werte von 1 bis 8 annehmen kann, bevorzugt den Wert 2.

In der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Eduktkomponente E2 kann die Zahl der F²-Gruppen pro Glucoseinheit des Cyclodextrin(derivat)s eine beliebige Zahl von 0,1 bis 3 annehmen, bevorzugt von 0,2 bis 1,0 und besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,5.

Bei der übergangsmetallhaltigen Eduktkomponente E3 handelt es sich um die gleichen Übergangsmetallverbindungen bzw. -komplexe, die oben im Zusammenhang mit Rest L aufgeführt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren und mit ihm alle Verfahrensvarianten V1, V2 und V3 können in diskontinuierlicher als auch in kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden bevorzugt nach Verfahrensvariante V1 hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können für alle Anwendungen eingesetzt werden, für die auch bisher übergangsmetallhaltige Stoffe verwendet wurden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind hitzehärtbare Zusammensetzungen enthaltend

(A) aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisende Organosiliciumverbindungen,

(B) Si-gebundenen Wasserstoff aufweisende Organosiliciumverbindungen oder anstelle von (A) und (B)

(C) Organosiliciumverbindungen, die sowohl aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen als auch Si-gebundenen Wasserstoff aufweisen,

(D) einer ausreichenden Menge an erfindungsgemäßem Katalysator und gegebenenfalls weitere Stoffe.

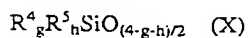
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen von dem Begriff Organopolysiloxane sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Siloxane mitumfaßt werden.

Hitzehärtbare Organopolysiloxanzusammensetzungen sind bereits bekannt.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann es sich um Einkomponenten-Organopolysiloxanmassen wie auch um Zweikomponenten-Organopolysiloxanmassen handeln.

Üblicherweise werden die Bestandteile (A), (B) bzw. (C) und (D) in zwei Komponenten bereitgestellt, von denen eine die aliphatische Mehrfachbindungen aufweisende Verbindung enthält, während in der anderen die Silicium-Wasserstoff-Bindungen enthaltende Vernetzerverbindung vorhanden ist, weil die Vernetzung normalerweise schon beim Mischen der Komponenten beginnt. Im Falle der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können die Komponenten (A) und (B) bzw. (C) zusammen mit dem erfindungsgemäßen Katalysator (D) zu einer Masse vermischt werden, die bei Raumtemperatur lagerstabil ist.

Als Organosiliciumverbindungen (A), die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



verwendet, wobei

R^4 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet,

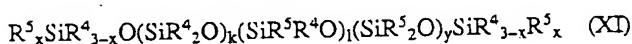
R^5 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

g 0, 1, 2 oder 3 ist,

h 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe $g+h \leq 3$ ist und durchschnittlich mindestens 1 Rest R^5 pro Molekül, bevorzugt mindestens 2 Reste pro Molekül, vorliegen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Organosiliciumverbindungen (A) um solche der Formel



wobei R^4 und R^5 die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

x 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 1, bedeutet,

k 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist,

y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

l 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

mit der Maßgabe, daß die Siloxane der Formel (XI) pro Molekül mindestens zwei Reste R^5 aufweisen und die einzelnen Siloxaneinheiten beliebig im Molekül verteilt sein können.

Organosiliciumverbindungen (A) können auch Siloxanocopolymere, wie sie in US-A 5,241,034 und in DE-A 195 22 144 beschrieben sind und die aus Siloxanblöcken und Kohlenwasserstoffblöcken bestehen, verwendet werden.

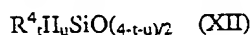
Die Organosiliciumverbindungen (A) haben bevorzugt eine Viskosität von 10 bis 10 000 000 mm²/s, besonders bevorzugt von 100 bis 1 000 000 mm²/s, insbesondere 100 bis 10 000 mm²/s, im speziellen 100 bis 500 mm²/s, jeweils bei 25°C.

Beispiele für die Reste R^4 sind die für Rest R oben angegebenen Beispiele für Alkylreste, Cycloalkylreste, Arylreste, Alkylarylreste und Arylalkylreste.

Beispiele für aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen enthaltende Reste R^5 sind Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest, der Methallylrest, der 1-Propenylrest, der 5-Hexenylrest, der 2,4-Divinylcyclohexylrest, der 3,4-Divinylcyclohexylethylrest, der 2-Propenylrest, der 3-Butenylrest, der 4-Pentenylrest, der Butadienylrest, der Hexadienylrest, der Cyclopentenyl- und der Cyclohexenylrest, der Cyclopentadienyl- und der Cyclohexadienylrest und Alkynylreste, wie der Ethinylrest, der Propargylrest, der 3-Butinylrest und der 2-Propinylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^5 um den Vinylrest.

Als Organosiliciumverbindungen (B), die Si-gebundenen Wasserstoff aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



verwendet, wobei

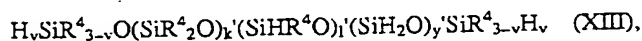
R^4 gleich oder verschieden sein kann und die oben angegebene Bedeutung hat,

t 0, 1, 2 oder 3 ist,

u 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe $t+u \leq 3$ ist und durchschnittlich mindestens 1 Si-gebundenes Wasserstoffatom pro Molekül, bevorzugt mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome pro Molekül, vorliegen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Organosiliciumverbindungen (B) um solche der Formel



wobei R^4 die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

v 0, 1 oder 2, bevorzugt 1, bedeutet,

k' 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist,

y' 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

l' 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

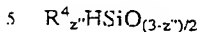
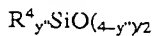
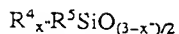
mit der Maßgabe, daß die Siloxane der Formel (XIII) pro Molekül mindestens 1 Si-gebundenes Wasserstoffatom pro Molekül, bevorzugt mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome pro Molekül, vorliegen.

Die Organosiliciumverbindungen (B) haben vorzugsweise eine Viskosität von 1 bis 100 000 mm²/s, besonders bevorzugt 10 bis 5 000 mm²/s, insbesondere 10 bis 100 mm²/s, jeweils bei 25°C.

Die Organosiliciumverbindungen (B) enthalten vorzugsweise mindestens 0,04 bis 2,5 Gewichts-%, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,7 Gewichts-% Si-gebundenen Wasserstoff.

Die Organosiliciumverbindungen (B) werden vorzugsweise in Mengen von 0,8 bis 3,0 Grammatom, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5 Grammatom, Si-gebundenen Wasserstoff je Mol Si-gebundene Reste mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung in der Organosiliciumverbindung (A) eingesetzt.

Als Organosiliciumverbindungen (C), die sowohl Si-gebundenen Wasserstoff, als auch aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen und anstelle von (A) und (B) verwendet werden können, werden vorzugsweise solche aus Einheiten der Formeln



verwendet, wobei

R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

x 0, 1 oder 2 ist,

10 y 0, 1, 2 oder 3 ist,

z 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, daß durchschnittlich je Molekül mindestens 1 Si-gebundenes Wasserstoffatom, bevorzugt mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome, und zusätzlich durchschnittlich pro Molekül mindestens 1 Rest R^5 , bevorzugt mindestens 2 Reste R^5 , vorliegen.

15 Beispiele für Organosiliciumverbindungen (C) sind Organopolysiloxane aus $SiO_{4/2}$, $(R^4)_3SiO_{1/2}$, $(R^4)_2HSiO_{1/2}$ und $(R^4)_2R^5Si_{1/2}$ -Einheiten, sogenannte MQ-Harze, wobei diese Harze T-Einheiten ($R^4SiO_{3/2}$) und D-Einheiten $((R^4)_2SiO)$ enthalten können.

Die Organosiliciumverbindungen (C) haben vorzugsweise eine Viskosität von 100 bis 100 000 mm²/s bei 25°C aufweisen bzw. sind Feststoffe mit Molekulargewichten von 5000 bis 50000 g/mol.

20 Organosiliciumverbindungen (A), (B) und (C) sind handelsübliche Produkte oder nach in der Siliciumchemie gängigen Methoden herstellbar.

Die erfindungsgemäßen Massen enthalten erfindungsgemäße Katalysatoren (D) in solchen Mengen, daß ein Übergangsmetallgehalt von vorzugsweise 1 bis 5000 Gewichts-ppm (= Gewichtsteile je Million Gewichtsteile), insbesondere 10 bis 1000 Gewichts-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, resultiert.

25 Außer den Komponenten (A) bis (D) können die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen noch alle weiteren Stoffe enthalten, die auch bisher zur Herstellung von additionsvernetzbaaren Massen eingesetzt wurden, wie beispielsweise (E) Füllstoffe, (F) Inhibitoren, (G) Haftvermittler, (H) andere Siloxane als Siloxan (A), (B) oder (C), (I) Additive, (K) Farbstoffe, (L) Weichmacher und (M) Kettenverlängerer.

30 Falls die erfindungsgemäßen Massen (E) Füllstoffe enthalten, handelt es sich bevorzugt um Mengen von 5 bis 100 Gewichtsteilen Füllstoffe, bezogen auf die eingesetzte Menge an Siloxan (A).

Beispiele für Füllstoffe (E) sind SiO_2 in Form von pyrogener oder gefällter hochdisperser Kieselsäure, hydrophobierte Kieselsäure, Quarzmehl, Silikonharze, Diatomeenerde, Asbest, Lithopone, Zirkoniumsulfat, Calciumcarbonat, Glasfasern, Chromoxide, Zirkoniumoxide, Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO , MgO , Ruß, Graphit, Kohle, Korkmehl, Fischmehl, Baumwolle usw., aber auch Aluminiumsilikate und Schichtsilikate wie Tone, Benitonite, Montmorillonite oder Mischungen aus diesen Füllstoffen.

35 Bevorzugt sind Kieselsäure-haltige Füllstoffe oder Mischungen daraus.

Gegebenenfalls können ein oder mehrere Inhibitoren (F), die die Reaktion zwischen Si-gebundenem Wasserstoff mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bei Raumtemperatur verzögern, zugesetzt werden, um die optimale Lagerstabilität bei Raumtemperatur zu erreichen, ohne aber die Vernetzung bei erhöhter Temperatur zu verzögern.

40 Derartige Inhibitoren (F) sind durch Hitze deaktivierbare Inhibitoren, oder sie sind ausreichend flüchtig, um aus den Organosiloxanzusammensetzungen bei höherer Temperatur ausgetrieben zu werden. Organische Verbindungen mit mindestens einer $C=C$ -Bindung, welche sich durch hohe Flüchtigkeit auszeichnen, sind z. B. in GB-A 1141868 beschrieben.

Falls Inhibitor (F) eingesetzt wird, ist die Zugabe von 1-Ethynyl-cyclohexanol bevorzugt.

45 Vorzugsweise wird in den erfindungsgemäßen Massen Inhibitor (F) eingesetzt, wobei es sich dabei um Mengen von vorzugsweise 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die erfindungsgemäße Masse, handelt.

Bei den anderen, gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Massen anwesenden Stoffe, wie (G) Haftvermittler, (H) andere Siloxane als Siloxan (A), (B) oder (C), (I) Additive (K) Farbstoffe, (L) Weichmacher und (M) Kettenverlängerer,

50 kann es sich um die gleichen Zusätze handeln, die auch bisher in additionsvernetzbaare Massen eingesetzt wurden.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Massen keine über die Komponenten (A) bis (M) hinausgehenden Bestandteile, besonders bevorzugt keine über die Komponenten (A) bis (F) hinausgehenden Bestandteile.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (A) bis (M) kann es sich jeweils um eine einzelne Art einer solchen Komponente, wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten einer solchen Komponente handeln.

55 Die erfindungsgemäßen Massen haben eine Viskosität von vorzugsweise 1 000 bis 10 000 000 mm²/s, besonders bevorzugt von 10 000 bis 2 000 000 mm²/s, insbesondere 10 000 bis 1 000 000 mm²/s, jeweils bei 25°C.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen kann nach bekannten Verfahren, wie beispielsweise durch einfaches Mischen der einzelnen Komponenten, erfolgen.

60 Die erfindungsgemäßen durch Anlagern von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung vernetzbaren Massen können unter den gleichen Bedingungen vernetzen gelassen werden, wie die bisher bekannten durch Hydrosilylierungsreaktion vernetzbaren Massen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Temperaturen von 50 bis 250°C, besonders bevorzugt von 130 bis 190°C, und einem Druck von 900 bis 1100 hPa. Es können aber auch höhere oder niedrigere Temperaturen und Drücke angewendet werden.

65 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen.

Die erfindungsgemäßen Massen können überall, wo auch bisher Massen auf der Grundlage von Organopolysiloxanen mit Si-gebundenem Wasserstoff und aliphatisch ungesättigten Resten eingesetzt werden, angewandt werden, wie z. B. als

Einbettungsmassen für elektrische oder elektronische Vorrichtungen, als Kabel, als Abformmassen, im Textilbereich z. B. bei Airbag-Beschichtungen, als Beschichtungsmassen oder zur Herstellung von Formkörpern, z. B. im Spritzgußverfahren, Vakuumextrusionsverfahren, Extrusionsverfahren, Formgießen und Formpressen.

Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen haben den Vorteil, daß sie als Einkomponenten-Zusammensetzungen bei höheren Temperaturen spontan aushärten, während sie bei Raumtemperatur eine ausgezeichnete Lagerstabilität besitzen.

Die als Komponente (D) in den erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen eingesetzten Einschlussverbindungen aus an metall- oder halbmetalloxydhaltigen Trägern gebundenen Cyclodextrinen und Übergangsmetallkomplexen bzw. -verbindungen stellen latente Katalysatoren dar, die es erlauben, hitzehärtbare Einkomponenten-Zusammensetzungen aus Polysiloxanen mit sehr guter Raumtemperatur-Lagerstabilität herzustellen, die bei Temperaturen ab 150°C spontan aushärten.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen ist es von großem Vorteil, daß sich der Platinkatalysator (D) sehr leicht einarbeiten läßt, ohne daß es zu einer Entmischung kommt, was einer einheitlichen Aushärtung entgegenstehen würde.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 20°C, bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

Im folgenden beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 25°C.

Zur Bestimmung der Gelzeit wird das Gemisch aus (A), (B) und (D) bei der gewünschten Temperatur in einem sogenannten Geltimer zur Vernetzung gebracht. Dabei gibt die Gelzeit den Zeitpunkt an, wo ein zunächst verzweigtes Polymeres in ein vernetztes Polymersystem übergeht.

Die jeweiligen Gelzeiten werden bei Raumtemperatur, 40°C, 120°C und 150°C mit einem Geltimer "Gelnorm" der Fa. Diachema AG bestimmt.

In den folgenden Beispielen werden 100 g eines vinyltrimethylsilylterminierten Dimethylpolysiloxanes mit einer Viskosität von 20 000 mm²/s, 3 g eines trimethylsilylterminierten Dimethyl/Methylhydrogenpolysiloxanes mit einer Viskosität von 120 mm²/s und einem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff von 0,35 Gewichtsprozent sowie 10 ppm Platin in Form der in den Beispielen beschriebenen Platinkatalysatoren vermischt und die Lagerstabilität bei den angegebenen Temperaturen sowie die Vulkanisationstemperatur bestimmt. Als Initiator wird dem beschriebenen Gemisch vor den Messungen jeweils 0,1 Gewichtsprozent Ethinylcyclohexanol zugesetzt.

Beispiel 1

Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung KS1

200 g einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure, hergestellt durch Silylierung einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g mit Hexamethyldisilazan in Gegenwart von Wasser nach DE-A 38 39 900, werden durch Rühren mit einem feinen Nebel von 12,6 g N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)-triethoxysilan, gelöst in 25,2 g Wasser, vermischt und dann 30 Minuten gerührt, sodann 25 g Monochlortriazin- β -Cyclodextrin in 75 g Wasser durch Aufsprühen zugefügt und wiederum 30 Minuten gerührt. Anschließend wird bei 140°C während 2 Stunden unter N₂ getrocknet. Es werden 228 g KS1 als weißer pulverförmiger Feststoff erhalten:

Kohlenstoffgehalt = 8,3%

BET-Oberfläche = 151 m²/g

Flüchtige Bestandteile bei 230°C/2 Stunden = 7,1%

KS1 und COD-PtCl₂

5,0 g der oben erhaltenen Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung KS1 werden in 50 g Tetrahydrofuran (THF) bei 60°C vorgelegt. Nun werden 172 mg (Cyclooctadien)-platin(II)chlorid (0,46 mmol Pt) zu der 60°C heißen Lösung gegeben und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 40°C im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand bei 50°C im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der erhaltene weiße Feststoff (4,2 g) hat einen Pt-Gehalt von 1,8%.

Die Herstellung der vernetzbaren Organopolysiloxanmasse ist oben beschrieben.

Vulkanisationstemperatur: 139°C

Tabelle 1

Gelzeiten

| Temperatur | Gelzeit |
|----------------|------------|
| Raumtemperatur | > 6 Monate |
| 50°C | 33 Tage |

Beispiel 2

KS1 und C09

5,0 g der Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung KS1, deren Herstellung in Beispiel 1 beschrieben wird, werden in 50 g Tetrahydrofuran (THF) bei 60°C vorgelegt. Nun werden 8,2 g einer Lösung von Acetylacetonyl-cyclooctenyl-platin(II)-acetylacetonat in Methylisobutylketon (0,46 mmol Pt) zu der 60°C heißen Lösung gegeben und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 50°C im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand bei 50°C im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der erhaltene weiße Feststoff (4,9 g) hat einen Pt-Gehalt von 1,9%.

Die Herstellung der vernetzbaren Organopolysiloxanmasse ist oben beschrieben.
Vulkanisationstemperatur: 150°C

Tabelle 2

Gelzeiten

| Temperatur | Gelzeit |
|----------------|-----------|
| Raumtemperatur | 14 Wochen |
| 50°C | 39 Tage |

Beispiel 3

Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung KS2

100 g einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure, hergestellt durch Silylierung einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g mit Dimethyldichlorsilan in Gegenwart von Wasser und Methanol nach DE-A 42 40 741, werden bei Raumtemperatur und Normaldruck durch Rühren mit einem feinen Nebel von 12,6 g N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-triethoxysilan, gelöst in 25,2 g Wasser, vermischt und dann 30 Minuten gerührt, sodann 25 g Monochlortriazin- β -Cyclodextrin in 75 g Wasser durch Aufsprühen zugefügt und wiederum 30 Minuten gerührt. Anschließend wird bei 140°C während 2 Stunden unter N₂ getrocknet. Es werden 149 g eines weißen pulverförmigen Feststoffs erhalten.

Kohlenstoffgehalt = 9,5%

BET-Oberfläche = 180 m²/g

Flüchtige Bestandteile bei 230°C/2 Stunden = 7,0%

KS2 und COD-PtC12

5,0 g der oben hergestellten Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung KS2 werden in 100 g THF bei 60°C vorgelegt. Nun werden 187 mg (Cyclooctadien)-platin(II)chlorid (0,50 mmol Pt) der 60°C heißen Lösung zugegeben und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 40°C im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand bei 50°C im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der erhaltene weiße Feststoff (4,9 g) hat einen Pt-Gehalt von 1,7%.

Die Herstellung der vernetzbaren Organopolysiloxanmasse ist oben beschrieben.
Vulkanisationstemperatur: 134°C

Tabelle 3

Gelzeiten

| Temperatur | Gelzeit |
|----------------|------------|
| Raumtemperatur | > 6 Monate |
| 50°C | 20 Tage |

Beispiel 4

KS2 und C09

5,0 g der Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung KS2, deren Herstellung in Beispiel 3 beschrieben ist, werden in 100 g THF bei 60°C vorgelegt. Nun werden 9,5 g einer Lösung von Acetylacetonyl-cyclooctenyl-platin(II)-acetylacetonat in Methylisobutylketon (0,50 mmol Pt) der 60°C heißen Lösung zugegeben und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 40°C im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand bei 50°C im Ö-

pumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der erhaltene weiße Feststoff (4,6 g) hat einen Pt-Gehalt von 1,3%.

Die Herstellung der vernetzbaren Organopolysiloxanmasse ist oben beschrieben.
Vulkanisationstemperatur: 139°C

Tabelle 4

Gelzeiten

| Temperatur | Gelzeit |
|----------------|------------|
| Raumtemperatur | > 6 Monate |
| 50°C | 13 Tage |

Beispiel 5

Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung KS3

100 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Wacker HDK® T30 bei der Wacker-Chemie GmbH) werden durch Rühren mit einem feinen Nebel von 30 g Wasser und 30 g 3-Aminopropyl-triethoxysilan belegt. Nach weiteren 30 minütigem Rühren wird das Produkt bei 140°C unter Stickstoff für 2 Stunden von allen flüchtigen Stoffen befreit. Es werden 105 g eines weißen pulverförmigen Feststoffs erhalten.

100 g dieses pulverförmigen Feststoffs werden durch Rühren mit einem feinen Nebel von 6,9 g Tri-iso-octylamin und mit 100 g einer 25%igen wäßrigen Lösung von Monochlortriazin-β-Cyclodextrin belegt. Nach 30 minütigem Rühren wird das Produkt bei 140°C unter Stickstoff 2 Stunden lang im Trockenschrank von allen flüchtigen Stoffen befreit. Man erhält 131 g KS3 als weißen pulverförmigen Feststoff.

Kohlenstoffgehalt = 14,4%

BET-Oberfläche = 92 m²/g

Flüchtige Bestandteile bei 230°C/2 Stunden = 13,5%

KS3 und H₂PtCl₆

5,0 g der Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung KS3 werden in 50 g destilliertem Wasser bei 60°C vorgelegt. Nun werden 222 mg Hexachloroplatinsäure (0,54 mmol Pt) zu der 60°C heißen Lösung gegeben und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird über eine Saugnutsche filtriert und die Hälfte des Filtrerrückstandes bei 150°C im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der erhaltene gräuliche Feststoff (1,8 g) hat einen Pt-Gehalt von 2,0%.

Die Herstellung der vernetzbaren Organopolysiloxanmasse ist oben beschrieben.

Vulkanisationstemperatur: 156°C

Tabelle 5

Gelzeiten

| Temperatur | Gelzeit |
|----------------|------------|
| Raumtemperatur | 8 Tage |
| 50°C | 32 Stunden |

Beispiel 6

KS3 und PtCl₄

5,0 g der Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung KS3, deren Herstellung in Beispiel 5 beschrieben wird, werden in 50 g destilliertem Wasser bei 60°C vorgelegt. Nun werden 183 mg Platin(IV)chlorid (0,54 mmol Pt) zu der 60°C heißen Lösung gegeben und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird über eine Saugnutsche filtriert und die Hälfte des Filtrerrückstandes bei 50°C im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der erhaltene gelbe Feststoff (5,1 g) hat einen Pt-Gehalt von 1,7%.

4,6 g dieser Verbindung werden mit 96 g Isopropanol 7 Stunden bei 110°C extrahiert und anschließend bei 50°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Als Produkt erhält man einen gelben Feststoff (3,8 g) mit einem Pt-Gehalt von 1,9%.

Die Herstellung der vernetzbaren Organopolysiloxanmasse ist oben beschrieben.

Vulkanisationstemperatur: 149°C

Tabelle 6

Gelzeiten

| Temperatur | Gelzeit |
|----------------|------------|
| Raumtemperatur | 7 Tage |
| 50 °C | 57 Stunden |

Vergleichsbeispiel 1

(Pt-Katalysator ohne Kieselsäure-Cyclodextrin-Verbindung)

Als Katalysator wird im Standardtest (s. o.) Hexachloroplatinssäure verwendet.
Die Herstellung der vernetzbaren Organopolysiloxanmasse ist oben beschrieben.
Vulkanisationstemperatur: 120 °C

Tabelle V1

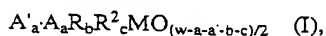
Gelzeiten

| Temperatur | Gelzeit |
|----------------|-------------|
| Raumtemperatur | 1,5 Tage |
| 50 °C | 1,5 Stunden |

Patentansprüche

1. Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung fördernder Übergangsmetallkatalysator, der eine Einschlußverbindung einer Übergangsmetallverbindung bzw. eines Übergangsmetallkomplexes mit einer Verbindung darstellt, die mindestens eine Cyclodextrineinheit enthält, wobei die Einschlußverbindung an mindestens eine metalloxidhaltige und/oder halbmatalloxidhaltige Gruppe gebunden ist.

2. Katalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Einheiten der Formel



wobei

w die Wertigkeit des Halbmetall- bzw. Metallatoms darstellt und eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

R gleich oder verschieden sein kann und ein M-gebundenes Wasserstoffatom oder einen M-gebundenen einwertigen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R² gleich oder verschieden sein kann und ein M-gebundenes Halogenatom oder einen M-gebundenen Rest der Formel -OR¹ bedeutet, wobei R¹ ein Kohlenwasserstoffrest ist, der durch ein oder mehrere Ethersauerstoffatome substituiert sein kann,

A M-gebundene cyclodextrinhaltige Reste der Formel (II) darstellen,

A' M-gebundene cyclodextrinhaltige Reste, die frei sind von Übergangsmetallverbindungen bzw. -komplexen,

M gleiche oder verschiedene Metall- oder Halbmetallatome mit der Wertigkeit w sind, wie beispielsweise Fe, Si, Ti, Zr, Hf, Al, B, Mg, Be, Ca, Ge, Sb, Sn, Pb,

a 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis (w-1) bedeutet,

a' 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis (w-1) bedeutet,

b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis (w-1) bedeutet und

c 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis (w-1) bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Summe $a + a' + b + c \leq w-1$ ist sowie der erfindungsgemäße Katalysator mindestens eine Einheit der Formel (I) mit a verschieden Null aufweist.

3. Katalysatoren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um solche aus Einheiten der Formel $A'_a A_a R_b SiO_{(4-a-a'-b)/2}$ handelt, wobei a, a', b, A, A' oben genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß die Summe $a + a' + b \leq 3$ ist sowie mindestens ein Rest A anwesend ist.

4. Katalysatoren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um solche bestehend aus Einheiten der Formel (I) handelt, wobei in mindestens 85 Prozent aller Einheiten der Formel (I) die Summe aus a + a' gleich 0 ist.

5. Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine halbmetall- oder metalloxidhaltige Komponente E1 mit einer cyclodextrinhaltigen Komponente E2 und mit einer übergangsmetallhaltigen Komponente E3 zur Reaktion gebracht werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß erst eine halbmetall- oder metalloxidhaltige Komponente E1 mit einer cyclodextrinhaltigen Komponente E2 zur Reaktion gebracht, und danach das Produkt mit einer

übergangsmetallhaltigen Komponente E3 belegt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die cyclodextrinhaltige Eduktkomponente E2 erst mit der übergangsmetallhaltigen Komponente E3 belegt werden kann, bevor das Produkt anschließend mit der halbmetall- oder metallhaltigen Eduktkomponente E1 umgesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß alle Eduktkomponenten E1, E2 und E3 gleichzeitig zur Reaktion gebracht werden. 5

9. Hitzehärtbare Zusammensetzungen enthaltend

(A) aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisende Organosiliciumverbindungen,

(B) Si-gebundenen Wasserstoff aufweisende Organosiliciumverbindungen oder anstelle von (A) und (B)

(C) Organosiliciumverbindungen, die sowohl aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen als auch Si-gebundenen Wasserstoff aufweisen, 10

(D) einer ausreichenden Menge an Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und gegebenenfalls weitere Stoffe.

10. Formkörper hergestellt durch Vernetzung der hitzehärtbaren Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7. 15

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: small text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)